PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/04748

C14C 9/00

A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

5. Februar 1998 (05.02.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/03762

(22) Internationales Anmeldedatum:

14. Juli 1997 (14.07.97)

(30) Prioritätsdaten:

196 29 986.1

25. Juli 1996 (25.07.96)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETH, Manfred [DE/DE]; Gartenstrasse 10, D-67280 Ebertsheim (DE). BIRKHOFER, Hermann [DE/DE]; Pater-Kolbe-Weg 22, D-67071 Ludwigshafen (DE). KNEIP, Michael [DE/DE]; Untergasse 85, D-67069 Ludwigshafen (DE). DANISCH, Peter [DE/DE]; An der Mittagsweide 123, D-67065 Ludwigshafen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht

SE).

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Anderungen eintreffen.

DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,

(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH,

(54) Title: WATER-PROOFING PROCESS FOR LEATHERS AND PELTS TANNED WITH TANNING POLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HYDROPHOBIEREN VON MIT POLYMERGERBSTOFFEN GEGERBTEN LEDERN UND PELZFELLEN

(57) Abstract

A process is disclosed for water-proofing leathers and pelts exclusively tanned with tanning polymers and possibly pre-tanned with aldehydes or reactive carbonyl compounds, without vegetable, synthetic and mineral tanning substances. Polysiloxanes are used as waterproofing agents.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, bei dem man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Osterreich	FR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Azerhaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugostawische	TM	Turkmenistan
	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF		HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BG	Bulgarien	Œ	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ	Benin	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Brasilien	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada			NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KB KG		NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz		Kirgisistan	· NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
Cl	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen	••••	
CM	Kamerun		Korea				
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal Rumānien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Russische Föderation		-
CZ	Tachechische Republik	LC	St. Lucia	RU	***************************************		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		- :
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Hydrophobieren von mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern und Pelzfellen

#### 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur 10 mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.

Aufgrund der hohen Wassersüffigkeit üblicher chromfreier Leder
15 ist eine Hydrophobierung solcher Leder meist nicht oder nur sehr
unzureichend möglich. Durch eine sogenannte geschlossene Hydrophobierung mit geschmolzenen Paraffinen oder Wachsen im Warmluftfaß ist eine gewisse wasserabweisende Wirkung zu erzielen; neben
den Nachteilen bei der Handhabung wie verschmierten Walkfässern
20 führt dies jedoch zu einer ungenügenden Wasserdampfdurchlässigkeit.

In der WO-A 96/15276 (1) wird ein Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzfellen beschrieben, bei dem man eine Gerbung in Ab-25 wesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen durchführt und zur Gerbung nur Polymergerbstoffe und gegebenenfalls zur Vorgerbung Aldehyde oder reaktive Carbonylverbindungen verwendet. Einige der dort genannten Polymergerbstoffe bewirken neben dem gerbenden auch einen hydrophobierenden 30 Effekt auf den so behandelten Ledern. Dies wird zwar in (1) nicht explizit erwähnt, ist aber beim Nacharbeiten der entsprechenden Beispiele aus dieser Schrift eindeutig feststellbar. Einen solchen hydrophobierenden Effekt findet man vor allem bei den Polymergerbstoffen E, F und G aus (1), insbesondere bei der Kom-35 bination aus Acryl- oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (Polymergerbstoffe A aus (1)) und den Produkten E. Als Beispiel 4 findet sich hierfür die Kombination aus einer Polymethacrylsäure und einem  $C_{20}/C_{24}$ - $\alpha$ -Olefin-Maleinsäureanhydrid-Copolymer.

40 Die in (1) beschriebenen Polymere mit hydrophobierender Wirkung haben zwar den Vorteil, daß sie in der Regel keiner Metallsalzfixierung, beispielsweise durch Aluminium- oder Zirkoniumsalze, bedürfen, um ihre hydrophobierende Wirkung zu entfalten. Jedoch ist der Grad der Hydrophobierung noch nicht optimal, beispielsweise sind die erzielten Werte für die Wasseraufnahme und den

2

Wasserdurchtritt bei der Prüfung im Bally-Penetrometer noch verbesserbar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Hydro-5 phobierverfahren für mit Polymergerbstoffen gegerbte Leder und Pelzfelle bereitzustellen, welches zu noch besseren Hydrophobiereffekten führt.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren zum Hydro10 phobieren von Ledern und Pelzfellen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane
einsetzt.

Unter Polysiloxanen sind hier höhermolekulare (polymere) Sauer15 stoffverbindungen des Siliciums zu verstehen, die als Wiederholungseinheiten Si-O-Si-Gruppierungen aufweisen; die Si-Atome tragen zur Absättigung der verbleibenden Valenzen Wasserstoffe,
Heteroatome wie N, Cl oder F oder insbesondere organische Reste,
vor allem Methylgruppen ("Polyorganosiloxane"). Oft bezeichnet
20 man solche Polysiloxane auch als Silicone, Siliconöle oder Silicon-Polymere. Ein typisches Beispiel für solch ein Polysiloxan
ist Poly(dimethylsiloxan) der allgemeinen Formel

30 Weiterhin sind aber auch Phenylmethyl-polysiloxane von Interesse.

Meist liegen herstellungsbedingte Mischungen verschiedener Strukturtypen von Polysiloxanen vor: kettenpolymere Siloxane 35 (meist Hauptkomponenten der Mischungen), verzweigte Siloxane, cyclische Siloxane und vernetzte Siloxane. Übliche Molekulargewichte für Polysiloxane liegen bei 500 bis 150 000.

In einer bevorzugten Ausführungsform tragen die bezeichneten
40 Polysiloxane als funktionelle Gruppen Aminogruppe, Mercaptogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobernsteinsäuremonoester-Gruppierungen. Derartige funktionelle Gruppen verbessern oft die Emulgierbarkeit der Polysiloxane in wäßrigen
Flotten, wodurch sie sich besser an die Lederfasern binden las45 sen.

Vorzugsweise sind die genannten funktionellen Gruppen, insbesondere die Amino-, Mercapto-, Carboxyl- und Sulfogruppen, -nicht direkt sondern über Spacergruppen, z.B. C2- bis C40-Alkylengruppen, an die Polymerhauptkette gebunden. Die Polysiloxane ent-5 halten von diesen funktionelle Gruppen in der Regel im Durchschnitt 1 bis 10 pro Molekül. Treten Sulfo- oder Carboxylgruppen auf, liegen diese üblicherweise in teilweise oder vollständig neutralisierter Form, d.h. meist als Alkalimetall-, z.B. Natrium-

oder Kalium-, oder Ammonium- bzw. Aminsalze, vor. Typische 10 carboxylgruppenhaltige Polysiloxane werden als Lederhydrophobiermittel allgemein beispielsweise in der EP-B 324 345 (2) beschrieben.

Weiterhin können die Polysiloxane aber auch durch Hydroxylgrup-15 pen, Alkoxygruppen, Chloratome und/oder Fluoratome an den Si-Atomen oder an den C-Atomen der organischen Reste substituiert sein.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Poly-

20 siloxane ein, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in Form von linearen oder verzweigten C<sub>2</sub>-bis C<sub>40</sub>-Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder Carbonsäure-

25 amidgruppen tragen können, an die Polymerhauptkette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe, Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind. Solche kammartig carboxylfunktionalisierte 30 Polysiloxane sind in der WO-A 95/22627 (3) beschrieben, auf die

30 Polysiloxane sind in der WO-A 95/22627 (3) beschrieben, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weitern besonders bevorzugten Ausführungsform setzt man als Hydrophobiermittel Organodisilicondi (monosulfosuccinate) ein, 35 wie sie in der DE-A 42 14 150 (4) beschrieben sind.

Die als Lederhydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane setzt man üblicherweise als wäßrige Emulsionen oder Dispersionen ein. Das vorliegende Hydrophobierverfahren arbeitet in aller Regel auf 40 rein wäßriger Basis ohne organische Lösungsmittel.

Das erfindungsgemäße Lederhydrophobierverfahren läßt sich in vielen Fällen besonders gut durchführen, wenn die wäßrige Emulsion der Polysiloxane zusätzlich Paraffine, welche fest und/oder flüssig sein können, beispielsweise solche mit einem Schmelzpunkt von 20 bis 100°C, Paraffinöle oder Weißöle, Mineralöle, natürliche Fette oder natürliche Öle, beispielsweise Fischtran oder Knochen-

öl, oder synthetische oder natürliche Wachse, beispielsweise Polyethylenwachse, Polyisobutylenwachse, Bienenwachs oder Karnaubawachs, normalerweise in einer Menge von bis zu 90 Gew.-%, insbesondere bis zu 50 Gew.-%, vor allem bis zu 30 Gew.-%, enthält.

In der Regel emphielt es sich auch, Emulgatoren mitzuverwenden. Als Emulgatoren eignen sich im Prinzip alle in wäßrigen Systemen oberflächenaktive Verbindungen nichtionischen, anionischen, kationischen oder amphoteren Charakters, die die eingesetzten Poly-

5

- 10 siloxane sowie Paraffine, Paraffinöle, Fette, Öle und Wachse ausreichend emulgieren und die Hydrophobierung nicht beeinträchtigen, insbesondere jedoch N-(C9- bis C20-Acyl)aminosäuren mit 2 bis 6 C-Atomen im Aminosäuregrundkörper wie N-Oleoylsarkosin, N-Stearoylsarkosin, N-Lauroylsarkosin oder N-Isononanoylsarkosin; letz-
- 15 tere liegen zumeist in Form ihrer Alkalimetall-, Ammonium- oder Trialkanolaminsalze vor. Die Polysiloxan-Emulsion enthält üblicherweise 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, vor allem 7 bis 18 Gew.-% Emulgatoren, wobei auch Mischungen der genannten Emulgatoren eingesetzt werden können. Derartige Kombina-
- 20 tionen aus Polysiloxanen und Emulgatoren sind als Lederhydrophobiermittel generell in der EP-B 213 480 (5) beschrieben.

Die beschriebenen Polysiloxan-Emulsionen enthalten üblicherweise 3 bis 90 Gew.-%, insbesondere 5 bis 60 Gew.-%, vor allem 7 bis 40 Gew.-% Polysiloxane. Die Emulsionen werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Falzgewicht des Leders bzw. das Naßgewicht der Pelze, eingesetzt. Es kann empfehlenswert sein, die beschriebenen Emulsionen (Konzentrate) im Verhältnis von 1:2 bis 1:5 mit Wasser zu verdünnen und der Arbeitsflotte bei der Lederhydrophbierung zuzugeben.

Die erfindungsgemäße Hydrophobierung kann einstufig oder auch mehrstufig erfolgen. Als Farbstoffe, die gleichzeitig mit-35 verwendet werden können, kommen beispielsweise die üblicherweise verwendeten sauren, substantiven oder basischen Anilinfarbstoffe in Betracht.

Die eigentliche erfindungsgemäße Hydrophobierung erfolgt in der 40 Regel unter Walken in einer geeigneten Vorrichtung in an sich üblicher Weise, d.h. bei Flottenlängen von 50 bis 2000 %, bevorzugt 100 bis 400 %, bezogen auf das Falzgewicht des Leders oder Naßgewicht der Pelze, Temperaturen von 20 bis 60°C, bevorzugt 35 bis 50°C, wobei zu Beginn die pH-Werte in der Regel zwischen 4,5 und 45 8,0, bevorzugt 4,8 bis 5,5, liegen. Im allgemeinen ist die Hydro-

5

phobierung in einer Zeit von 20 bis 240, bevorzugt 30 bis 120 Minuten, beendet.

Am Ende der Hydrophobierung wird ein mitverwendeter Emulgator 5 üblicherweise mit Säure, bevorzugt Ameisensäure, fixiert, indem ein pH-Wert von 3,0 bis 5,0, bevorzugt 3,8 bis 4,0, eingestellt wird.

Die Wirkung der Hydrophobierung kann durch eine Nachbehandlung

10 mit einem in der Gerberei üblichen zwei-, drei- oder vierwertigen Metallsalz, insbesondere mit einem basischen Chromsulfat, mit Aluminiumsulfat, Zirkoniumsulfat, Titansulfat, Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat, verstärkt werden. Von den genannten Salzen werden zweckmäßigerweise, bezogen auf das Falzgewicht des Leders

15 oder Naßgewicht der Pelze, 0,5 bis 5 Gew. %, bevorzugt 1 bis 2 Gew. %, eingesetzt. Von den angegebenen Salzen sind Zirkoniumsulfat und Aluminiumsulfat bevorzugt. Die genannten Metallsalze werden unter anderem auch zum Unwirksammachen mitverwendeter Emulgatoren nach dem Einziehen in das Leder eingesetzt. Viele der 20 als Hydrophobiermittel beschriebenen Polysiloxane bedürfen zur Erzielung eines guten Hydrophobiereffektes keiner Metallsalzfixierung.

Die Gerbung der Leder und Pelzfelle vor der erfindungsgemäßen

25 Hydrophobierung mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls
Aldehyden und reaktiven Carbonylverbindungen erfolgt zweckmäßigerweise gemäß (1). In der Praxis wird dieses Gerbeverfahren
meist so ausgeführt, daß man eine Vorgerbung unter Verwendung von
Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen, Polymergerbstoffen

30 oder einer Mischung hieraus und eine Ausgerbung unter Verwendung
von einem oder mehreren Polymergerbstoffen oder einer Mischung
aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln durchführt.

Die Vorgerbung dient im wesentlichen der Stabilisierung der 35 Blößen, die dadurch erst falzbar werden. Die sich anschließende Ausgerbung stellt den eigentlichen Gerbungsschritt dar.

Bei der Ausgerbung ist es oft zweckmäßig, gleichzeitig eine Fettung des Leders vorzunehmen und dazu entsprechende Fettungs40 mittel mitzuverwenden. Polymergerbstoffe weisen häufig gleichzeitig in mehr oder weniger starkem Umfang fettende Eigenschaften auf, die in einigen Fällen durch Modifikation in der Gerbmittelformulierung, etwa durch Emulgatorzugabe, zur dominierenden Eigenschaft gemacht werden können. Im Prinzip können jedoch auch alle üblichen nicht-gerbenden Fettungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren bei der Ausgerbung mit eingesetzt werden.

Als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt eignen sich vor allem

- (a) aliphatische Dialdehyde mit 2 bis 8 C-Atomen,
- (b) aromatische Dialdehyde mit 8 bis 14 C-Atomen,
- (c) araliphatische Dialdehyde mit 9 bis 16 C-Atomen,
- 10 (d) aliphatische einbasische Aldehydcarbonsäuren mit 2 bis 8 C-Atomen,
  - (e) aliphatische ein- oder zweibasische Ketocarbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen oder

15

5

(f) Formaldehyd

oder Mischungen der Aldehyde (a) bis (f), wobei die genannten Aldehyde auch in Form ihrer Acetale mit aliphatischen ein- oder zweiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkoholen, welche zusätzlich mit 1 bis 50 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein können, vorliegen können.

- 25 Als aliphatische Dialdehyde (a) sind insbesondere gesättigte Strukturen, d.h. Strukturen ohne weitere reaktive Zentren wie Doppelbindungen oder Dreifachbindungen, geeignet. Die aliphatische Kette kann jedoch durch ein oder mehrere nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Insbesondere kommen
- 30 α,ω·Dialdehyde wie Glyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Glutardialdehyd, 3·Oxaglutardialdehyd, Adipindialdehyd, Pimelindialdehyd und der von Korksäure abgeleitete Dialdehyd in Betracht.
- 35 Als aromatische Dialdehyde (b) sind beispielsweise Terephthaldialdehyd, Naphthalindialdehyde oder 2,5-Dimethylterephthaldialdehyd zu nennen.
- Als araliphatische Dialdehyde (c) kommen z.B. p-Phenylen-diacet-40 aldehyd, p-Phenylen-di-3-propionaldehyd und p-Phenylen-di-4butyraldehyd in Betracht. Hier sind auch Verbindungen mit einer aromatischen und einer aliphatischen Aldehydfunktion zu nennen, z.B. p-Formylphenylacetaldehyd.
- 45 Bei den Aldehydcarbonsäuren (d) eignen sich insbesondere ω-Aldehydcarbonsäuren wie Malonsäuremonoaldehyd, Bernsteinsäuremonoaldehyd, Glutarsäuremonoaldehyd, Adipinsäuremonoaldehyd,

7

Pimelinsäuremonoaldehyd oder Korksäuremonoaldehyd. Von ganz besonderem Interesse ist hier Glyoxylsäure.

Beispiele für Ketocarbonsäuren (e) sind Brenztraubensäure, 5 Lävulinsäure, Mesoxalsäure,  $\alpha$ -Oxoglutarsäure und Oxalessigsäure. Hierbei werden  $\alpha$ -Ketocarbonsäuren bevorzugt.

Liegen die Dialdehyde (a) bis (c) als Acetale vor, sind meist beide Aldehydfunktionen acetalisiert. Verbindungen mit nur einer 10 acetalisierten Aldehydfunktion sind aber gleichwohl im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbar.

Als Alkohole können zur Acetalisierung vor allem C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol sowie Alkandiole, die mit der Aldehydfunktion ein cyclisches Acetal ausbilden, z.B. 1,2-Ethylenglykol oder 1,3-Propylenglykol, verwendet werden. Weiterhin können die zur Acetalisierung verwendeten Alkohole mit 1 bis 50 mol, insbesondere 2 bis 30 mol, vor allem 3 bis 15 mol Ethylenoxid oder Propylenoxid oder einer Mischung hieraus pro Hydroxylgruppe umgesetzt worden sein, Beispiele hierfür sind entsprechend ethoxyliertes oder propoxyliertes Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Ethylenglykol oder Propylenglykole.

25 Formaldehyd (f) eignet sich hinsichtlich der Stabilisierungswirkung auf die Blößen genausogut wie die Verbindungen (a) bis (e), wird jedoch aus ökologischen Gründen oft gemieden.

Von den genannten Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen 30 werden aliphatische Dialdehyde (a) mit 2 bis 5 C-Atomen besonders bevorzugt, insbesondere Glyoxal, Glutardialdehyd und 3-Oxaglutardialdehyd.

Als Polymergerbstoffe sowohl für den Vorgerbungsschritt als auch 35 für den Ausgerbungsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen entsprechend wirksame Homo-, Co-, Ter- oder Pfropfpolymere in Betracht. In aller Regel handelt es sich um carboxylgruppenhaltige Polymere. Vor allem eignen sich folgende Stoffgruppen:

40 A) Acrylsäure- und Methacrylsäure-Homopolymerisate einer Molmasse von 1000 bis 200000, insbesondere 2000 bis 100000 (entsprechend K-Werten von 12 bis 150, insbesondere 15 bis 120);
diese Polycarboxylate können in der freien Säureform oder
als Salze, beispielsweise Alkalimetall- oder Ammoniumsalze,
eingesetzt werden;

- B) Copolymerisate von Acryl- und Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C<sub>1</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkyl- oder -C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-alkenyl- estern im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 einer Molmasse von 1000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Copolymerisate mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl (meth) acrylaten wie Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl oder 2-Ethylhexyl (meth) acrylat; solche Copolymerisate sind beispielsweise in der EP-B 498 634 beschrieben;
- Co- und Terpolymerisate von  $C_2$  bis  $C_4$ -Olefinen (C1) mit Acryl- oder Methacrylsäure (C2) oder mit Acryl- oder Methacrylsäure- $C_1$ - bis  $C_{30}$ -alkyl- oder - $C_2$ - bis  $C_{30}$ -alkenylestern, vorzugsweise  $C_1$ - bis  $C_{20}$ -Alkyl (meth) acrylaten, (C3) oder mit einer Mischung aus (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30, bei Copolymerisaten 15 bzw. von (C1):[(C2)+C3)] = 95:5 bis 5:95, insbesondere 95:5 bis 70:30 bei Terpolymerisaten, wobei hier (C2) und (C3) im Gew.-Verhältnis von 99,5:0,5 bis 0,5:99,5 stehen können, einer Molmasse von 2000 bis 100000, z.B. Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen-Copolymerisate, Acryl- oder Methacryl-20 säure-Propylen-Copolymerisate, Acryl oder Methacrylsäure-Isobuten-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Butadien-Copolymerisate, Acryl- oder Methacrylsäure-Ethylen- $C_1$ - bis C8-Alkyl (meth) acrylat-Copolymerisate oder Acryl- oder Methacrylsäure-Propylen-C1- bis C8-Alkyl (meth) acrylate; 25
- D) Terpolymerisate aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid mit K-Werten von 15 bis 80, einem Carboxylgruppengehalt von 6 bis 40 Gew.-% und einem Zahlenverhältnis von tertiären Amino- zu Carboxylgruppen von 1:20 bis 17:20; solche Polymere sind beispielsweise in der EP-B 084 134 beschrieben;
- Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C6- bis C40-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C4- bis C8-Dicarbonsäureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), nach Art einer Substanzpolymerisation bei Temperaturen von 80 bis 300°C zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 167 beschrieben;

45

- F) Copolymerisate, die durch radikalische Copolymerisation von C6- bis C40-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C6- bis C40-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-% C6- bis C40-Mono-olefinen mit ethylenisch ungesättigten C4- bis C8-Dicarbonsäureanhydriden, z.B. Maleinsäureanhydrid (MSA), zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 20000, anschließende Solvolyse der Anhydridgruppen der Copolymerisate und zumindest partielle Neutralisation der bei der Solvolyse entstehenden Carboxylgruppen in wäßrigem Medium mit Basen erhältlich sind; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 26 168 beschrieben;
  - G) Copolymerisate, die
- 50 bis 90 Gew.-% C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylacrylate, C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylmethacrylate, Vinylester von C<sub>8</sub>- bis C<sub>40</sub>-Carbon-säuren oder Mischungen hieraus und
- 10 bis 50 Gew. % monoethylenisch ungesättigte C3 bis

  C12 Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäureanhydride, Halbester oder Halbamide von monoethylenisch ungesättigten C4 bis C12 Dicarbonsäuren,
  Amide von monoethylenisch ungesättigten C3 bis C12 Monocarbonsäuren oder deren Mischungen
- einpolymerisiert enthalten und die Molmassen von 500 bis 30000 haben, in zumindest partiell neutralisierter Form; solche Polymere sind beispielsweise in der DE-A 39 31 039 beschrieben;
- 30

  H) Wäßrige Lösungen oder wäßrige Dispersionen von Copolymerisaten, die durch radikalische Copolymerisation von
- 40 bis 60 mol-% C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Monoolefinen oder C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylvinylethern oder Mischungen aus C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Alkylvinylethern und bis zu 50 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge dieser Komponente, C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Monoolefinen mit
- 40 60 bis 40 mol-% monoethylenisch ungesättigten  $C_4$  bis  $C_8$ -Dicarbonsäureanhydriden

oder durch radikalische Copolymerisation von

- 50 bis 90 Gew.-%  $C_6$  bis  $C_{40}$ -Alkylacrylaten oder -methacrylaten oder Vinylestern von  $C_6$  bis  $C_{40}$ -Carbonsäuren oder Mischungen hieraus mit
- 5 10 bis 50 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Dicarbonsäureanhydriden, Halbestern oder Halbamiden von monoethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>12</sub>-Dicarbonsäuren, Amiden von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>12</sub>-Carbonsäuren oder Mischungen hieraus

zu Copolymerisaten mit Molmassen von 500 bis 30000 erhältlich sind, wobei die in wäßrigem Medium vorliegenden Carboxylgruppen zumindest partiell neutralisiert sind und ein Teil der Carboxylgruppen amidiert vorliegen kann, mit einem Gehalt von 0,5 bis 40 Gew. %, bezogen auf die Menge an Copolymerisat, an Emulgatoren; solche Polymeren Lösungen bzw. -Dispersionen sind beispielsweise in der DE-A 44 02 029 beschrieben;

15

25

35

40

45

- Homo oder Copolymerisaten auf Basis monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation von
  - -- 30 bis 100 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäureanhydride mit 4 bis 10 C-Atomen,
- 30 -- 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylaromaten der allgemeinen Formel I

$$(R^3)_R \xrightarrow{R^{\frac{1}{2}}} C = CH - R^2$$

in der  $\mathbb{R}^1$ ,  $\mathbb{R}^2$  und  $\mathbb{R}^3$  für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen und k 1 oder 2 bedeutet,

- -- 0 bis 70 mol-% eines oder mehrerer Vinylester von  $C_1$  bis  $C_8$ -Carbonsäuren,
- 0 bis 50 mol-% eines oder mehrerer  $C_2$  bis  $C_6$ -Olefine und

- 0 bis 30 mol-% eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter  $C_3$ - bis  $C_5$ -Carbonsäuren,

wobei der genannten Monomerenmischung noch bis zu 10 Gew. % weiterer copolymerisierbarer Monomerer zugesetzt werden können, mit

Aminen der allgemeinen Formel R<sup>4</sup>R<sup>5</sup>NH, in der R<sup>4</sup> Wasserstoff, C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder

C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl und R<sup>5</sup> C<sub>6</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>6</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>2</sub>- bis

C<sub>4</sub>-Hydroxyalkyl bezeichnet, oder Alkoholen der allgemeinen Formel R<sup>6</sup>-O-(C<sub>m</sub>H<sub>2m</sub>O)<sub>p</sub>-(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>O)<sub>q</sub>-H, in der R<sup>6</sup> für C<sub>1</sub>bis C<sub>30</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkenyl, C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Cycloalkyl

oder für den Fall p+q > 0 für Wasserstoff steht, m und n
jeweils eine Zahl von 2 bis 4 bedeuten und p und q jeweils eine Zahl von 9 bis 50 bezeichnen, oder Mischungen
aus derartigen Aminen und Alkoholen;

- solche Umsetzungsprodukte sind beispielsweise in der WO-A 93/17130 beschrieben;
  - K) Pfropfpolymere von pflanzlichen und tierischen Ölen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation
- 25
  eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 20 bis 100 Gew.-% monoethylenisch ungesättigter Carbonsäure und/oder monoethylenisch ungesättigter Sulfonsäuren und/oder monoethylenisch ungesättigter Phosphonsäuren, deren Anhydriden oder von deren Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalzen,
- 0 bis 80 Gew.-% anderer monoethylenisch ungesättigter
   Monomere, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und
  - 0 bis 5 Gew.-% mindestens doppelt ethylenisch nicht konjugiert ungesättigter Monomerer

in Gegenwart von

40

5

- pflanzlichen und/oder tierischen Ölen
- im Gewichtsverhältnis von (80 bis 1): (20 bis 99);

12

solche Pfropfpolymere sind beispielsweise in der DE-A 42 24 456 beschrieben;

- L) Wasserlösliche Pfropfpolymerisate von Monosacchariden, Oligo 5 sacchariden, Polysacchariden und deren Derivaten, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation
  - eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
- 10 -- 20 bis 100 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus, deren Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalzen,
- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten
   Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind und
- -- 0 bis 5 Gew. % mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekúl aufweisenden Monomeren

#### in Gegenwart von

45

- Monosacchariden, Oligosacchariden, Polysacchariden,
  oxidativ, hydrolytisch oder enzymatisch abgebauten
  Polysacchariden, oxidierten hydrolytisch oder oxidierten
  enzymatisch abgebauten Polysacchariden, chemisch modifizierten Mono-, Oligo- oder Polysacchariden oder
  Mischungen der genannten Verbindungen
- im Gewichtsverhältnis von (95 bis 20) : (5 bis 80);

solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 02 452 beschrieben;

- M) Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Pfropfpolymerisate von Proteinen, erhältlich durch radikalisch initiierte Polymerisation
- 40 eines Monomeren oder einer Monomerenmischung aus
  - -- 20 bis 100 Gew. -% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus oder deren Alkalimetall -, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalzen,

- -- 0 bis 80 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, die mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbar sind, und
- 5 -- 0 bis 5 Gew.-% mindestens 2 ethylenisch ungesättigte, nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül aufweisenden Monomeren

in Gegenwart von

10

Proteinen wie Knochenleim

im Gewichtsverhältnis von (95 bis 10) : (5 bis 90);

- solche Pfropfpolymerisate sind beispielsweise in der DE-A 44 16 877 beschrieben;
- N) Copolymerisate, erhalten durch Copolymerisation einer ersten Komponente, ausgewählt aus der Reihe der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureanhydride, ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureester und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäureamide oder Gemischen hiervon, sowie einer zweiten Komponente der allgemeinen Formel II

 $H_2C = C \qquad II$ 

wobei  $X = (CH_2)_r$ ,  $r \ge 2$  ist und Y eine Carboxylgruppe oder einen  $OCOR^7$ -Rest, einen  $COOR^8$ -Rest oder einen  $CONR^9R^{10}$ -Rest repräsentiert und Z Wasserstoff oder ein niederer Alkylrest ist,

wobei  $R^7$  ein  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkylrest ist,

wobei  $R^8$  ein  $C_1$ - $C_{30}$ -Alkylrest oder ein Alkoxylierungsprodukt

35 hiervon ist,

45

wobei  $R^9$  und  $R^{10}$  Wasserstoff oder einen Alkylrest ( $C_1$ - $C_{20}$ ) repräsentieren und gegebenenfalls verschieden sind;

derartige Copolymerisate weisen vorzugsweise eine Molmasse von 800 bis 30000 auf;

typische Beispiele für die erste Komponente sind Maleinsäureanhydrid und Dibutylmaleinat, typische Beispiele für die zweite Komponente sind ein Undecensäurederivat oder ein Undecenolderivat sowie Alkylvinylether mit 8 bis 20 C-Atomen, Carbonsaurevinylester mit 8 bis 20 C-Atomen und 1-Alkene mit 8 bis 30 C-Atomen einzeln oder im Gemisch;

die genannten Copolymerisate sind beispielsweise in der Ep-A 567 842 beschrieben;

- O) Hydroxylgruppenhaltige Polymerisate, aufgebaut aus
  - 95 bis 0 Gew.-% an Monomeren der Formel III

10

5

$$R_{12}HC = C(R_{11}) - COOH$$

III

worin

der Formel III-A

 $R_{11}$  für Wasserstoff, Methyl oder eine Gruppe -CH2COOH  $R_{12}$  für Wasserstoff, Methyl, Phenyl oder eine Gruppe -COOH stehen, mit der Maßgabe, daß sich nicht mehr als zwei Carboxylgruppen im Molekül befinden, oder an Monomeren

20

15

worin A für einen Rest HC=CH oder einen Rest  $H_2C=C-CH_2$  steht und

0 bis 90 Gew. % an hydroxylgruppenhaltigen Monomeren der Formel IV

30

$$CH_2 = C - C - OR_{14}$$

worin

 $R_{13}$  für Wasserstoff oder Methyl und  $R_{14}$  für einen mit mindestens einer Hydroxygruppe substituierten Alkylrest oder Cycloalkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, und

0 bis 100 Gew. -% an Monomeren der Formel V

40

35

$$CH_2 = CH - O - C - R_{15}$$

45 worin

 $R_{15}$  für einen Alkylrest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen steht und

0 bis 80 Gew.-% an Monomeren der Formel VI

5

$$\begin{array}{c|c} R_{13} & \text{VI} \\ \hline \\ CH_2 & C & COOR_{16} \end{array}$$

10 worin

 $R_{13}$  für Wasserstoff oder Methyl und  $R_{16}$  für einen gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen steht;

- solche hydroxylgruppenhaltige Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 42 076 beschrieben;
- P) Copolymerisate aus 90 bis 20 Gew. % Acrylsäure oder Methacrylsäure und 10 bis 80 Gew. % einer Verbindung der Formel VII

$$CH_2 = C - CONH - T - N R_{18}$$
 $R_{19}$ 
VII

25

30

worin in der Formel  $R_{17}$  Wasserstoff oder den Methylrest,  $R_{18}$  und  $R_{19}$ , die gleich oder verschieden sind, den Methyl- oder Ethylrest bedeuten, T für einen gegebenenfalls verzweigten Alkylenrest mit 1 bis 5 C-Atomen steht und der Aminstickstoff gegebenenfalls neutralisiert oder quaterniert ist, mit einem Molekulargewicht der Copolymerisate, gemessen bei einem pH-Wert von 8,0, von kleiner als 1000000;

solche Polymerisate sind beispielsweise in der EP-B 278 267 beschrieben;

- Q) Polymerisate, hergestellt durch Polymerisation von
- 1 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 95 Gew.-%, wasser-1öslichen, ethylenisch ungesättigten, säuregruppenenthaltenden Monomeren und/oder ungesättigten Dicarbonsäureanhydriden,
- 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.-% eines ethylenisch ungesättigten, ein- oder mehrfach alkoxylierten Monomeren der allgemeinen Formel VIII

VIII

5

10

20

mit  $R^{20}$  = H oder Methyl  $R^{21}$  =  $COOR^{23}$ ,  $CH_2OR^{23}$ ,  $CH_2N(R^{23})_2$   $R^{22}$  = H, COOH,  $CONHR^{24}$  und  $R^{23}$ =[- $CHR^{25}$ - $CHR^{26}$ -O-]<sub>s</sub>- $CHR^{25}$ - $CHR^{26}$ -U- $R^{27}$   $R^{24}$  = H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl  $R^{25}$ ,  $R^{26}$  = H oder Methyl  $S_1$  = 1 bis 50 U = O,  $NR^{28}$ ,  $S_1$  = H,  $C_1$ - $C_24$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{24}$ -Alkylaryl,

15  $C_2 - C_{24}$ -Alkyl,  $C_6 - C_{12}$ -Aryl,  $C_7 - C_{24}$ -Alkylaryl,  $C_2 - C_{24}$ -gesättigter Mono- oder Dicarbonsäurerest  $R^{28} = C_1 - C_4$ -Alkyl, sowie

0 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 40 Gew.-% weiteren mit den oben genannten Monomeren copolymerisierbaren wasserlöslichen Monomeren;

solche Polymerisate sind beispielsweise in der DE-A 42 27 974 beschrieben;

25 R) Wasserdispergierbare und/oder wasseremulgierbare Urethan-Oligomere mit Fettcharakter (UR-Fettoligomere), enthaltend bei wenigstens überwiegend nichtvernetzter Grundstruktur des Oligomer-Moleküls Kohlenwasserstoff-Fettreste zusammen mit zur Salzbildung befähigten Säuregruppen, wie Sie in der DE-A 42 23 110 beschrieben sind.

Als übliche nicht gerbende Fettungsmittel können vor allem solche aus den folgenden Stoffgruppen eingesetzt werden:

- 35 natürliche Fettungsmittel tierischen Ursprungs, z.B. Fischöl, Waltran, Rinderklauenöl oder Talg;
- natürliche Fettungsmittel pflanzlichen Ursprungs, z.B.
  Baumwollsamenöl, Rizinusöl, Sonnenblumenöl, Erdnußöl oder
  Olivenöl;
  - Kohlenwasserstoffe, z.B. Paraffinöl, niedermolekulares Mineralöl sowie niedermolekulares Polyethylen oder Polypropylen als wäßrige Dispersionen;

#### 17

 funktionalisierte Paraffin-Derivate wie chlorierte oder sulfochlorierte Paraffine;

Polyalkylenoxide wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder
 Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockcopolymerisate als wäßrige
 Dispersionen.

Die genannten nicht-gerbenden Fettungsmittel sind meist in wäßrigen Systemen voremulgiert und enthalten hierbei in der Regel 10 Emulgatoren. Weiterhin können solche Emulsionen oder Dispersionen manchmal organische Lösungsmittel enthalten, um ein tieferes Eindringen und ein gleichmäßiges Verteilen in der gesamten Lederoberfläche zu begünstigen.

15 Die genannten Polymergerbstoffe werden üblicherweise in Form von wäßrigen Lösungen oder wäßrigen Dispersionen in Mengen von 3 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, beim Ausgerbungsschritt und in Mengen von 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Blößengewicht, beim Vorgerbungsschritte eingesetzt.

Bei Mitverwendung von nicht-gerbenden Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt können diese in Mengen bis zu 80 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% Feststoff, bezogen auf das Falzgewicht, eingesetzt werden. Das Gew.-Verhältnis von Polymergerbstoffen zu nicht-gerbenden Fettungsmitteln beträgt dabei insbesondere 99:1 bis 20:80, vor allem 95:5 bis 35:65.

Die genannten Aldehyde bzw. reaktiven Carboxylverbindungen beim Vorgerbungsschritt werden normalerweise in Mengen von 0,1 bis 15 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 7 Gew. %, bezogen auf das Blößengewicht, eingesetzt. Verwendet man hierbei eine Mischung aus Polymergerbstoffen und Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen, reduziert sich üblicherweise die Menge der Aldehyde bzw. reaktiven Carbonylverbindungen je nach Anteil an Polymergerbstoffen in der Mischung. Das Gew. Verhältnis von Polymergerbstoffen zu Aldehyden bzw. reaktiven Carbonylverbindungen beträgt hierbei insbesondere 99:1 bis 1:99, vor allem 90:10 bis 10:90.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des beschriebenen Gerbverfahrens setzt man als Polymergerbstoffe bzw. Mischung aus Polymergerbstoffen und Fettungsmitteln im Ausgerbungsschritt die folgenden ein:

- (i) ein Copolymerisat von  $C_6$  bis  $C_{40}$ -Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten  $C_4$  bis  $C_8$ -Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E);
- eine Mischung aus einem Copolymerisat von C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem Acrylsäureoder Methacrylsäure-Homopolymerisat (gemäß Gruppe A) oder
  einem Pfropfpolymer eines pflanzlichen und/oder tierischen
  öles auf ein Polymer auf der Basis von monoethylenisch
  ungesättigten Carbon-, Sulfo- oder Phosphonsäuren, deren
  Anhydriden oder deren Salzen (gemäß Gruppe K) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 10:90, insbesondere 90:10 bis 30:70;
- eine Mischung aus einem Copolymerisat von C<sub>6</sub>- bis C<sub>40</sub>-Monoolefinen mit ethylenisch ungesättigten C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäureanhydriden (gemäß Gruppe E) und einem nicht-gerbenden
  Fettungsmittel auf Kohlenwasserstoff- oder PolyalkylenoxidBasis im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 20:80, insbesondere
  95:5 bis 35:65;
- eine Mischung aus einem Copolymerisat von Acryl- oder Methacrylsäure mit Acryl- oder Methacrylsäure-C1- bis C30-alkyloder -C2- bis C30-alkenylestern (gemäß Gruppe B) und einem
  C0- oder Terpolymerisat von C2- bis C4-Olefinen mit Acryloder Methacrylsäure und/oder Acryl- oder Methacrylsäure-C1bis C30-alkyl- oder -C2- bis C30-alkenylestern (gemäß
  Gruppe C) oder einem Terpolymerisat aus Acryl- oder Methacrylsäure, N-(3-Di-C1- bis C4-alkylaminopropyl)acrylamid oder -methacrylamid und Acrylnitril oder Acrylamid
  (gemäß Gruppe D) im Gew.-Verhältnis von 99:1 bis 1:99,
  insbesondere 90:10 bis 10:90.
- In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man als Aldehyde bzw. reaktive Carbonylverbindungen im Vorgerbungsschritt die oben genannten bevorzugten Aldehyde allein oder in Mischung mit Acryl·oder Methacrylsäure-Homopolymerisaten (gemäß Gruppe A) ein. Weiterhin setzt man in einer anderen besonders bevorzugten Ausführungsform im Vorgerbungsschritt Acryl·oder Methacrylsäure-Homopolymerisate (gemäß Gruppe A) allein ohne Aldehyde bzw. reaktive Carbonyl-verbindungen ein.
- Die nach dem beschriebenen Verfahren gegerbten Leder und Pelz-45 felle können prinzipiell wie üblich gefärbt, nachbehandelt und fertiggestellt werden. Auch die Vorbehandlung der Blößen vor der

19

Gerbung, d.h. insbesondere Weiche, Äscher, Entkälkung und Pickel, erfolgt wie gerbereiüblich.

Die hydrophobierende Wirkung der beschriebenen Polysiloxane bei 5 mit Polymergerbstoffen gegerbten Ledern ist gegenüber Hydrophobiermitteln auf Polymerbasis, wie sie aus (1) bekannt sind, deutlich verbessert.

#### Beispiele 1

(3).

10
Herstellung einer erfindungsgemäß zu verwendenden Emulsionen eines kammartig carboxylfunktionalisierten Polysiloxans gemäß

15 Durch langsame Zugabe unter Rühren der entsprechenden Mengen an Polysiloxan (Viskosität: ca. 600 mm²/s) der statistischen Formel

20
$$(CH_3)_3 \text{SiO} \longrightarrow (CH_3)_2 \text{SiO} \longrightarrow (CH_3)_3$$

$$(CH_3)_3 \text{SiO} \longrightarrow (CH_3)_3$$

in der die Summe aus x und y ca. 140 bis 150 beträgt und y einen Wert von ca. 3 hat, zu einer handelsüblichen schwach wäßrig-alkalischen Paraffingatsch(36/38°C)-Weißöl-N-Oleoylsarkosin-Emulsion wurden eine 33 gew.-%ige Polysiloxan-Emulsion hergestellt. Direkt beim Zusammenrühren entstand eine stabile homogene Emulsion.

#### Beipiel 2

Vorgerbung eines Leders mit Aldehyden gemäß Beispiel 1 von (1)

Wenn nichts anderes angegeben ist, beziehen sich im folgenden bei der Vorgerbung alle Prozentangaben auf das Blößengewicht und bei der Ausgerbung auf das Falzgewicht.

40 Süddeutsche Rindshaut wurde wie üblich geweicht, geäschert und entkälkt und mit 200 % Wasser von 25°C 10 min gewaschen. Nach Ablassen der Flotte wurde durch Zugabe von 40 % Wasser von 25°C und 6 % Kochsalz, nach 10 min von 2 % 17 gew. %iger wäßriger Ameisensäure und nach weiteren 30 min von 8 % 10 gew. %iger 45 Schwefelsäure gepickelt; der pH-Wert betrug hiernach 3,0.

Nach 90 min Einwirkung des Pickels wurde durch Zugabe von 3 % Glutardialdehyd die Vorgerbung durchgeführt. Nach 90 min wurden 20 % 5 gew. %iger wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung in 5 Portionen langsam zugegeben und es wurde über Nacht stehen-5 gelassen. Der pH-Wert betrug hiernach 4,0. Danach wurde abgewelkt und auf die gewünschte Endstärke gefalzt.

Vergleichsbeispiel A

10 Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polymer-Hydrophobiermittel gemäß Beispiel 4 von (1).

Die auf die Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 2 wurde mit 200 % Wasser von 30°C gewa15 schen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weiteren 100 % Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30 % einer 33 gew.-%igen wäßrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite 20 Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Danach wurden dem Leder 100 % Wasser von 35°C und nach 20 min 10 % 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug 25 hernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt und fertiggestellt.

Mittel I: Polymethacrylsäure (Molmasse 10 000)

30 Mittel II:  $C_{20}/C_{24}$ - $\alpha$ -Olefin-MSA-Copolymer

Beispiel 3

Ausgerbung mit Polymergerbstoff und Polysiloxan-Hydrophobiermit-35 tel

Die auf eine Falzstärke von 0,8 mm geschnittene vorgegerbte Rindshaut aus Beispiel 2 wurde mit 200 % Wasser von 30°C gewaschen; nach 10 min wurde die Flotte abgelassen. Die Ausgerbung erfolgte nach Zugabe von weitern 100 % Wasser von 30°C durch Einwirkung von dreimal jeweils 30 % einer 33 gew.-%igen wäßrigen Dispersion einer Mischung aus gleichen Gew.-Teilen des Mittels I und des Mittels II für jeweils 60 min für die erste und zweite Zugabe und über Nacht für die dritte Zugabe. Bei der dritten Zugabe wurden zusätzlich 20 % der 33 gew.-%igen Emulsion des

21

Polysiloxans aus Beispiel 1 zugefügt. Der pH-Wert betrug danach 4,9.

Danach wurden dem Leder 100 % Wasser von 35°C und nach 20 min 10 % 5 8,5 gew.-%ige wäßrige Ameisensäure zugesetzt; der pH-Wert betrug hernach 4,0. Das Leder wurde anschließend wie üblich gewaschen, gefärbt, unter Verwendung üblicher Zirkoniumsalze fixiert und fertigestellt.

10 Anwendungstechnische Prüfungen

Die Prüfung der nicht zugerichteten Leder aus Vergleichsbeispiel A und Beispiel 3 in Bally-Penetrometer (gemäß IUP 10) ergab bei 10 % Stauchung für Beispiel A einen Wasseraufnahmewert (nach 15 24 h) von 38 Gew.-% und für Beispiel 3 einen solchen von 28 Gew.-%. Der Wasserdurchtritt erfolgte bei Beispiel A nach 1 h und bei Beispiel 3 nach 4 h.

20

25

30

35

40

45

PCT/EP97/03762

#### Patentansprüche

Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und minera-5 lischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt.

10

- Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach 2. Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Polysiloxane einsetzt, die als funktionelle Gruppen Aminogruppen, Mercaptogruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen und/oder Sulfobernsteinsäuremonoester-Gruppierungen tragen. 15
- Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel kammartig carboxylfunktionalisierte Polysiloxane einsetzt, bei denen die Carboxylgruppen über Spacergruppen in 20 Form von linearen oder verzweigten  $C_2$ -bis  $C_{40}$ -Alkylengruppen, die durch bis zu 8 nicht benachbarte Sauerstoffatome oder Aminogruppen, Carbonylgruppen oder Carbonsäureamidgruppen unterbrochen sein und zusätzlich bis zu 5 Carboxylgruppen oder
- Carbonsäureamidgruppen tragen können, an die Polymerhaupt-25 kette gebunden sind, wobei die Spacergruppen über eine direkte Bindung oder über ein Sauerstoffatom oder eine Aminogruppe, Carbonylgruppe, Carbonsäureamidgruppe oder Carbonsäureestergruppe mit der Polymerhauptkette verbunden sind.

30

- Verfahren zum Hydrophobieren von Ledern und Pelzfellen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Hydrophobiermittel Organodisilicondi (monosulfosuccinate) einsetzt.
- Verwendung von Polysiloxanen zum Hydrophobieren von Ledern **35** 5. und Pelzfellen, welche in Abwesenheit von vegetabilen, synthetischen und mineralischen Gerbstoffen nur mit Polymergerbstoffen und gegebenenfalls zur Vorgerbung mit Aldehyden oder reaktiven Carbonylverbindungen gegerbt worden sind.

40

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No PCT/EP 97/03762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER I PC 6 C14C9/00					
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC			
	SEARCHED currentation searched (classification system followed by classification	an aumhain)			
IPC 6	C14C				
	·.		·		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields sea	rohed		
Flectronic d	ata base consulted during the international search (name of data ba	se and, where practical, search terms used)			
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	weet necessaria	Relevant to claim No.		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Pierevalle to diamit vo.		
Α	DE 44 04 890 A (BASF) 17 August	1995	1-3		
	cited in the application				
	see claim 1				
Α	DE 42 40 274 A (MINNESOTA MINING	AND	1,2		
	MANUFACTURING) 9 June 1994 see claim 1				
	see claim 1	*			
Α	EP 0 324 345 A (BASF) 19 July 19	89	1,2		
	cited in the application see claims 1,2				
		·	_		
A	WO 93 11268 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 10 June 1993		1		
	see claim 1				
	•				
		·			
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	n ennex.		
* Special ostegories of cited documents :  *T* later document published after the international fitting date					
"A" document defining the general state of the art which is not cited to understand the principle or theory underlying the cited to understand the cited to u					
*E* earlier document but published on or after the international string date cannot be considered invention cannot be considered to					
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken atone which is cited to establish the publication date of another "V" document of particular relevance; the claimed invention					
citation or other special reason (as specified)  opening to considered to involve an inventive step when the document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-					
other means ments, such combination being devices to a person stored in the art.					
later than the priority date claimed "a" document member of the same patent rarray					
Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search					
28	28 October 1997 2 5. 11. 97				
Name and m	Name and mailing address of the ISA Authorized officer				
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlean 2 NL - 2280 HV Rijswijk		·		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Beyss, E			



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

Inter Inal Application No
PCT/EP 97/03762

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4404890 A	17-08-95	AU 1665095 A CN 1141063 A WO 9522627 A EP 0745141 A	04-09-95 22-01-97 24-08-95 04-12-96
DE 4240274 A	09-06-94	AU 5456894 A CN 1089962 A DE 69312956 D EP 0672079 A MX 9307264 A WO 9412561 A US 5385999 A	22-06-94 27-07-94 11-09-97 20-09-95 29-07-94 09-06-94 31-01-95
EP 324345 A	19-07-89	DE 3800629 A CA 1285712 A JP 1215900 A US 4931062 A	20-07-89 09-07-91 29-08-89 05-06-90
WO 9311268 A	10-06-93	DE 4139090 A AT 136061 T AU 665589 B AU 2944992 A BR 9206843 A CA 2122245 A DE 59205877 D EP 0614494 A ES 2060575 T JP 8019440 B JP 7500866 T NZ 245277 A TR 26169 A US 5433753 A	03-06-93 15-04-96 11-01-96 28-06-93 21-11-95 10-06-93 02-05-96 14-09-94 01-12-94 28-02-96 26-01-95 26-07-94 15-02-95 18-07-95

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter: nates Aktenzeichen
PCT/EP 97/03762

A. KLASSI IPK 6	ifizierung des anmeldungsgegenstandes C14C9/00		
Noch der Im	sternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie	nter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	e)	
IPK 6	C14C		
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	suahbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 44 04 890 A (BASF) 17.August 1 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	995	1-3
Α	DE 42 40 274 A (MINNESOTA MINING MANUFACTURING) 9.Juni 1994 siehe Anspruch 1	AND	1,2
A	EP 0 324 345 A (BASF) 19.Juli 198 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2	39	1,2
A	WO 93 11268 A (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN) 10.Juni 1993 siehe Anspruch 1		. <b>1</b>
	Von Mantichusena sind der Entretzung von Feld C zu	Y Siehe Anhang Patentiamilie	
* Besonder		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach den	I MOLOGIA INC RISC CIET CO.
"A" Veröfficaber i "E" älteres Anme "L" Veröfficachei ander ooli o ousge "O" Veröfficeine i "P" Veröfficem	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist is Dokument, das jedoch enst am oder nach dem internationalen stdedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erinen zu lassen, oder durch die des Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie efführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstallung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach bearspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	Ober dem Professitätet von dem och ober dem nu Erfindung zugrundelisgenden Prinzips Theorie angegeben ist  "X" Verüffentlichung von besonderer Bedekarm allein aufgrund dieser Verüffentlichung von besonderer Bedekarm nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betr  "V" Verüffentlichung von besonderer Bedekarm nicht als auf erfinderischer Tätigkeit werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichung mit Veröffentlichung für einen Fachmann  "&" Verüffentlichung, die Mitglied derselbei  Absendedatum des Internationalen Re	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf sohtet werden utung; die beanspruchte Erfindung seit beruhend betrachtet teiner oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und a naheliegend ist n Patentfamilie ist
	s Absohlusses der Internationalen Recherche 28.0ktober 1997	2 5. 11, 97	
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijawijk Tel. (+31-70) 340-3016 Faw (431-70) 340-3016	Beyss, E	•

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffantlichun., .i, die zur seiben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 97/03762

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4404890 A	17-08-95	AU 1665095 A CN 1141063 A WO 9522627 A EP 0745141 A	04-09-95 22-01-97 24-08-95 04-12-96
DE 4240274 A	09-06-94	AU 5456894 A CN 1089962 A DE 69312956 D EP 0672079 A MX 9307264 A WO 9412561 A US 5385999 A	22-06-94 27-07-94 11-09-97 20-09-95 29-07-94 09-06-94 31-01-95
EP 324345 A	19-07-89	DE 3800629 A CA 1285712 A JP 1215900 A US 4931062 A	20-07-89 09-07-91 29-08-89 05-06-90
WO 9311268 A	10-06-93	DE 4139090 A AT 136061 T AU 665589 B AU 2944992 A BR 9206843 A CA 2122245 A DE 59205877 D EP 0614494 A ES 2060575 T JP 8019440 B JP 7500866 T NZ 245277 A TR 26169 A US 5433753 A	03-06-93 15-04-96 11-01-96 28-06-93 21-11-95 10-06-93 02-05-96 14-09-94 01-12-94 28-02-96 26-01-95 26-07-94 15-02-95 18-07-95